

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

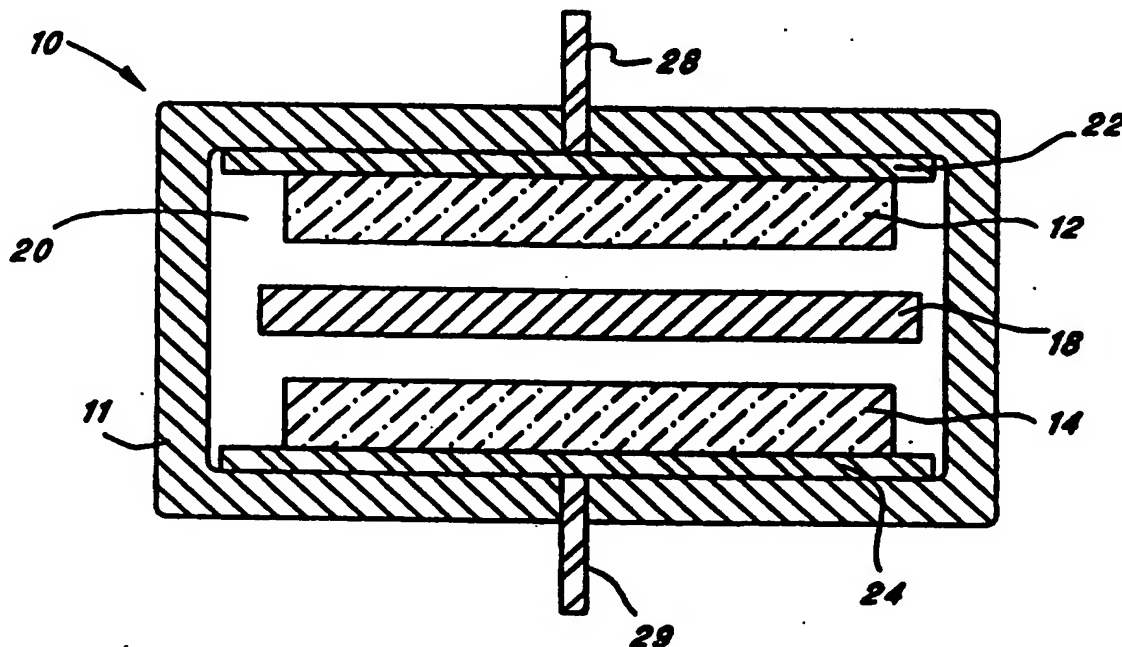


= JP 10-509560A

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :</b> <b>H01G 9/155, 9/038</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 96/11486</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 18 April 1996 (18.04.96)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US95/12772 <b>(22) International Filing Date:</b> 4 October 1995 (04.10.95) <b>(30) Priority Data:</b> 08/319,493 7 October 1994 (07.10.94) US <b>(71) Applicant:</b> MAXWELL LABORATORIES, INC. [US/US]; 8888 Balboa Avenue, San Diego, CA 92123 (US). <b>(72) Inventors:</b> FARAHMANDI, C., Joseph; 1309 Gatewood Drive #101, Auburn, AL 36830 (US). DISPENNETTE, John, M.; 204 Ridgewood Court, Auburn, AL 36830 (US). <b>(74) Agents:</b> SAMPLES, Kenneth, H. et al.; Fitch, Even, Tabin & Flannery, Suite 900, 135 South LaSalle Street, Chicago, IL 60603 (US).	<b>(81) Designated States:</b> AL, AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, UZ, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO patent (KE, MW, SD, SZ, UG).  <b>Published</b> <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>	

**(54) Title:** HIGH PERFORMANCE DOUBLE LAYER CAPACITORS INCLUDING ALUMINUM CARBON COMPOSITE ELECTRODES



BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**(57) Abstract**

A high performance double layer capacitor having an electric double layer formed in the interface between activated carbon and an electrolyte is disclosed. The high performance double layer capacitor includes a pair of aluminum impregnated carbon composite electrodes having an evenly distributed and continuous path of aluminum impregnated within an activated carbon fiber preform saturated with a high performance electrolytic solution. The high performance double layer capacitor is capable of delivering at least 5 Wh/kg of useful energy at power ratings of at least 600 W/kg.

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GB	United Kingdom	MR	Mauritania
AU	Australia	GE	Georgia	MW	Malawi
BB	Barbados	GN	Guinea	NE	Niger
BE	Belgium	GR	Greece	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	HU	Hungary	NO	Norway
BG	Bulgaria	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IT	Italy	PL	Poland
BR	Brazil	JP	Japan	PT	Portugal
BY	Belarus	KE	Kenya	RO	Romania
CA	Canada	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxembourg	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LV	Latvia	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DE	Germany	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
DK	Denmark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	US	United States of America
FI	Finland	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-509560

(43) 公表日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl.\*

H 0 1 G 9/042  
9/038  
9/155

識別記号

F I

H 0 1 G 9/04

3 3 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願平8-512650  
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)10月4日  
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)4月4日  
(86) 国際出願番号 PCT/US95/12772  
(87) 国際公開番号 WO96/11486  
(87) 国際公開日 平成8年(1996)4月18日  
(31) 優先権主張番号 08/319, 493  
(32) 優先日 1994年10月7日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 マックスウェル ラボラトリーズ インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
92123 サン ディエゴ パルボア アベニュー 8888  
(72) 発明者 ファラーマンディ シー ジョセフ  
アメリカ合衆国 アラバマ州 36830 オーバーン ゲイトウッド トライヴ 1309 #101  
(72) 発明者 ディスベンネット ジョン エム  
アメリカ合衆国 アラバマ州 36830 オーバーン リッジウッド コート 204  
(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウムと炭素の複合電極を有する高性能二重層キャパシタ

(57) 【要約】

活性炭素と電解質との間の境界面に形成された電気的二重層を有する高性能二重層キャパシタが開示されている。この高性能二重層キャパシタは、高性能電解質で満たされた活性炭素繊維のプレフォーム内に含浸された一様に分布し、連続したアルミニウムの通路を有するアルミニウムの含浸した炭素の複合電極を有する。この高性能二重層キャパシタは少なくとも600Wh/kgの電力定格で有用なエネルギーの少なくとも5Wh/kgを放出することが可能である。

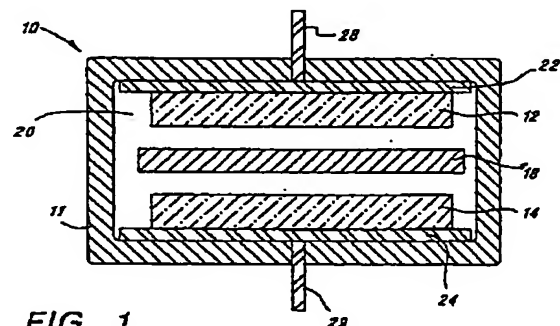


FIG. 1

【特許請求の範囲】

1. 二重層キャパシタにおいて、

溶融アルミニウムで含浸された大きい表面積の活性炭素繊維のプレフォームを含む一对の多孔性の、アルミニウムの含浸した炭素複合電極と、

一对の電流コレクターと、各電流コレクターはそれぞれの複合電極の対向していない面上に配置されており、

前記複合電極の対向している面間に配置されたイオンの導電性のセパレータと、

前記複合電極とセパレータに含ませる非水性電解質、  
を有する二重層キャパシタ。

2. 前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極の各々は、更に、一様に分布し、連続したアルミニウムの含浸通路を有し、且つ $1.5\Omega\text{cm}^2$ より小さな内部固有抵抗を有する大きい表面積の活性炭素繊維のプレフォームを有することを特徴とする請求項1に記載の二重層キャパシタ。

3. 前記二重層キャパシタは、少なくとも $600\text{W/kg}$ のパワー定格で、有用なエネルギーの少なくとも $5\text{Wh/kg}$ を放出することができることを特徴とする請求項1及び請求項2に記載の二重層キャパシタ。

4. 前記複合電極は、少なくとも $30\text{F/cm}^3$ の容量を有することを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れかに記載の二重層キャパシタ。

5. 前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極の各々は、更に、炭素布のプレフォーム内に一様に分布し、連続した含浸したアルミニウムの通路を有することを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れかに記載の二重層キャパシタ。

6. 前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極の各々は、更に、炭素布のプレフォーム内に一様に分布し、連続した含浸したアルミニウムの通路を有する多孔性

電極を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れかに記載の二重層キャパシタ。

7. 前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極は、更に、約 $500\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有する活性炭素繊維を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項

4の何れかに記載の二重層キャパシタ。

8. 前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極は、更に、 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな表面積を有する活性炭繊維を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れかに記載の二重層キャパシタ。

9. 前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極は、更に、約1.3~0.5の範囲のアルミニウムと炭素の重量比を有することを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れかに記載の二重層キャパシタ。

10. 前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極は、更に、1.0より小さいアルミニウムと炭素の重量比を有することを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れかに記載の二重層キャパシタ。

11. 前記二重層キャパシタを封じることのできるパッキングのためのハウジング手段を有することを特徴とする請求項1に記載の二重層キャパシタ。

12. 前記セパレータは、前記非水性電解質溶液で満たされた多孔性ポリプロピレンのセパレータであることを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れかに記載の二重層キャパシタ。

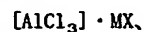
13. 前記電流コレクターの各々は、それぞれの電極の対向していない面に接合された金属箔の薄い層を有することを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れかに記載の二重層キャパシタ。

14. 前記電流コレクターは、それぞれの電極の対向していない面に接合されたアルミニウムの薄い層を有することを特徴とする請求項13に記載の二重層キャパシタ。

15. 前記電解質溶液は、熔融塩溶液であることを特徴とする請求項1に記載の二重層キャパシタ。

16. 前記熔融塩の電解質溶液は、塩化カリウムと塩化リチウムの混合であることを特徴とする請求項15に記載の二重層キャパシタ。

17. 前記熔融塩の電解質溶液は、以下の式によって特徴づけられる請求項15に記載の二重層キャパシタ、



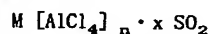
ただし、M はアルカリ金属、X は塩素或いは臭素からなるグループから選択される。

18. 前記電解質溶液は、アンモニア化物の溶液であることを特徴とする請求項1に記載の二重層キャパシタ。

19. 前記アンモニア化物の電解質溶液は、

$[\text{NH}_4\text{NO}_3] \cdot 1.3[\text{NH}_3]$  ;  $[\text{NaI}] \cdot 3.3[\text{NH}_3]$  ; 及び  $[\text{LiClO}_4] \cdot 4[\text{NH}_3]$  からなるグループから選択されることを特徴とする請求項18に記載の二重層キャパシタ。

20. 前記電解質溶液は、以下の式によって特徴づけられた二酸化硫黄である請求項1に記載の二重層キャパシタ、



ただし、xは2.5と6.0の間であり、MはLi、Ca、Na、或いはSrから選択される。

21. 二重層キャパシタを製造する方法において、

一様に分布し、連続したアルミニウムの通路で、大きな表面積の活性炭繊維のブレフォームを含浸して、多孔性のアルミニウムの含浸した炭素複合電極を形成するステップと、

前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極の表面に電流コレクター板を接合するステップと、

一対のアルミニウムの含浸した炭素複合電極を整列するステップと、それにより前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極は、互いに向き合った非接合面を有し、

前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極の向き合った面間にイオンの導電性のセパレータを配置するステップと、

前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極と前記セパレータに非水性電解質溶液を含ませるステップ、

を有することを特徴とする方法。

22. 前記電流コレクター板を前記アルミニウムの含浸した炭素複合電極は、

アルミニウム箔の電流コレクターからアルミニウムの酸化物層を除去するステ



ップと、

前記アルミニウム箔を前記複合電極を接着するために、アルミニウム原子が前記複合電極とアルミニウム箔の境界面の空間を満たして、前記境界面に炭化アルミニウムの形成を防ぐように、不活性雰囲気において前記アルミニウムの融点以下の接合温度で、前記アルミニウム箔に対して前記複合電極をプレスするステップを有することを特徴とする請求項21項に記載の方法。

23. 更に、ハウジング内に前記二重層キャパシタを封じ可能にバックリングするステップを有することを特徴とする請求項21及び請求項22に記載の方法。

24. 更に、前記含侵するステップ中に前記アルミニウムの含侵した炭素複合電極

の多孔性を制御するステップを有することを特徴とする請求項21及び請求項22に記載の方法。

25. 一様に分布し、連続したアルミニウムの通路で、大きな表面積の活性炭素繊維のプレフォームを含侵するステップは、更に、前記活性炭素繊維のプレフォームに溶融アルミニウムをプラズマスプレイするステップを有することを特徴とする請求項24に記載の方法。

26. 前記アルミニウムの含侵した炭素複合電極の多孔性を制御するステップは、更に、プラズマスプレイユニットと前記炭素繊維のプレフォーム間の離れた距離を調節するステップを有することを特徴とする請求項25に記載の方法。

27. 前記アルミニウムの含侵した炭素複合電極の多孔性を制御するステップは、更に、前記炭素繊維のプレフォームに関してプラズマスプレイユニットのスweep速度を制御するステップを有することを特徴とする請求項25に記載の方法。

28. 前記アルミニウムの含侵した炭素複合電極の多孔性を制御するステップは、更に、前記活性炭素繊維のプレフォームへの前記溶融アルミニウムの放出温度及び圧力を制御するステップを有することを特徴とする請求項25に記載の方法。

29. 一様に分布し、連続したアルミニウムの通路で、大きな表面積の活性炭素繊維のプレフォームを含侵するステップは、更に、前記活性炭素繊維のプレフォームを溶融アルミニウムの槽へ浸けるステップを有することを特徴とする請求項24に記載の方法。

30. 前記アルミニウムの含侵した炭素複合電極の多孔性を制御するステップは、更に、前記活性炭素繊維のプレフォームを含侵している間、前記溶融アルミニウムの圧力を周期的に変化するステップを有することを特徴とする請求項24に記載の方法。

31. 前記アルミニウムの含侵した炭素複合電極の多孔性を制御するステップは、更に、前記含侵ステップ中に、前記活性炭素繊維のプレフォームに超音波振動を与えるステップを有することを特徴とする請求項24に記載の方法。

32. 前記活性炭素繊維のプレフォームをアルミニウムで含侵する前に、大きな表面積の活性炭素繊維の前記プレフォームを濡れ剤からなる溶融金属の浸透物へ浸けるステップを有することを特徴とする請求項24に記載の方法。

33. 前記濡れ剤は、錫-チタン、銅-錫-チタン、タンタル、チタン-炭素、チタン-窒素、チタン-窒素-炭素、シリコン-炭素、及びこれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする請求項32記載の方法。

34. 前記アルミニウムの含侵した炭素複合電極とセパレータを前記電解質溶液で満たすステップは、更に、真空浸食プロセスを用いて、前記アルミニウムの含侵した炭素複合電極とセパレータを前記電解質溶液で満たすステップを含むことを特徴とする請求項32に記載の方法。

35. 前記接合温度は、約300℃～約600℃間であることを特徴とする請求項21及び請求項22に記載の方法。

36. 前記接合温度は約360℃であることを特徴とする請求項35に記載の方法。

37. 更に、前記接合の前に前記アルミニウム箔の表面をエッチングするステップを有することを特徴とする請求項22に記載の方法。

38. 前記アルミニウム箔の表面をエッチングするステップは、更に、前記箔を硫酸の重クロム酸ナトリウムの溶液に浸けるステップを有することを特徴とする請求項37に記載の方法。

39. アルゴンイオンのスパッタリング技術で、前記アルミニウム箔からあらゆるアルミニウム酸化物の層を除去するステップを有することを特徴とする請求項22

に記載の方法。

40. 更に、約 $12.7\mu\text{m}$ ～約 $76.2\mu\text{m}$ の間の厚さを有する前記アルミニウム箔に対して前記複合電極をプレスするステップを有することを特徴とする請求項22に記載の方法。

41. 前記アルミニウム箔に対して前記複合電極をプレスするステップは、約 $0.21\text{kg}/\text{cm}^2$ ～約 $28.1\text{kg}/\text{cm}^2$ の間の接合圧力で行われることを特徴とする請求項22に記載の方法。

42. 前記アルミニウム箔に対して前記複合電極をプレスするステップは、約 $0.84\text{kg}/\text{cm}^2$ の接合圧力で行われることを特徴とする請求項41に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

アルミニウムと炭素の複合電極を有する高性能二重層キャパシタ

#### 発明の背景

本発明は、一般に電気二重層キャパシタに関し、特に、アルミニウムと炭素の複合電極と高性能の電解液を有する高性能二重層キャパシタに関し、更に、それらの製造方法に関する。

二重層キャパシタは、従来のキャパシタより多くの重量比エネルギー蓄えることができるエネルギー蓄積装置であり、それらは、代表的には、再充電可能なバッテリーより高いパワー定格でエネルギーを放出することができる。二重層キャパシタは、多孔性のセパレータによって電氣的接触から絶縁される2つの多孔性の電極から成っている。これらのセパレータと電極は、電解液でしみ込まされている。これは、電流がセルを短絡するのを妨げている間、イオン電流が電極間を流れるようにする。これらの活性電極の各々の裏面に電流コレクター板がある。この電流コレクター板の一つの目的は、二重層キャパシタにおける抵抗損失を減少することである。もしこれらの集電流板は孔があいていないなら、それらはキャパシタシールの一部として用いることができる。

電位が二重層キャパシタの2つの電極を横切って与えられると、正の電極への負イオン及び負の電極への陽イオンの引きつけによって、イオン電流が流れる。電極表面に到達すると、電荷は固体と液体の境界領域に吸収される。これは、電荷の種類自体の吸収によって、或いは溶媒分子のダイゴールの再整列によって行われる。吸収された電荷は固体電極における反対の電荷によってその領域に保持される。

電気機械キャパシタに炭素電極を使用することは、この技術において著しい利点を示す。何故ならば炭素は低原子量を有しており、非常に大きい表面積をもつ炭素電極が作られるからである。炭素電極を有する二重層キャパシタの製造は、米国特許第 2,800,616号(Becker)及び第 3,648,126号(Boos他)によって証明されているように、長い間知られている。

多くの炭素電極におけるキャパシタの主な問題は、殆どの炭素電極が高い内部

抵抗を有しているために、性能がしばしば制限されることである。この高い内部抵抗は、主として炭素と炭素の接触による高い接触抵抗による。この高い抵抗は放電フェーズ中にキャパシタ内の大きな抵抗損失に転化する。二重層キャパシタのこの内部抵抗を低くすることは、主として電極の電子抵抗（エレクトロニック・レジスタンス）を減少することによって、達成される。

大きな表面積と炭素電極の多孔性の充分な制御の組み合わせを同時に達成することは困難である。炭素電極の多孔性は、表面炭素原子への電解液の接近性の程度に転化する。

多くの二重層キャパシタの動作電圧を増大するために、個々のセルはしばしば直列に積み重ねられる。セル間の電流路は抵抗損失を減少するために最小にされなければならない。最適な設計は、単一の電流コレクター板のみで分離された隣接セルを有することである。この板は、電解質溶液がセル間に分配されないように非多孔性でなければならない。分離は、セル間の短絡電流路による損失を防ぐ。この型式の設計はパイポーラと呼ばれる。パイポーラの二重層キャパシタにおいて、一方の側は、正の電極として働き、他方の側は、隣のセルに対して負の電極として働く。D. L. Boosに対して発行された米国特許第 3, 536, 963号は、このパイポーラの二重層キャパシタの例である。

最近ポピュラーになった他の二重層キャパシタの設計は、螺旋状に巻かれたセルである。Yoshida他に発行された米国特許第 5, 150, 283号は、この螺旋状に巻かれたセルの一例を開示している。Yoshida他の特許において、電気二重層キャパシタは電氣的に導電性の基板からなる一対の分極可能な電極を有している。この基板は、活性炭素と水溶性材料を基にした結合材の複合層に覆われている。電極面は、電解質で含浸されたセパレータによって、互いに仕切られている。このキャパシタは水性電解質を使用する従来のキャパシタと有機溶剤の電解質を使用するキャパシタの両方の有利な特徴を有している。

二重層キャパシタの螺旋状に巻かれたセルの利点は、大きな表面積の電極を小さなケースに巻き込むことができることである。大きな電極はキャパシタの内部抵抗を非常に減少し、ケースはキャパシタのシール、或いは二重層キャパシタに

対して必要なシーリングを非常に簡単にする。パイボラ設計において、各セルは電極の周囲でシールされなければならない。しかし、巻いた設計では、外部のみをシールすればよい。この設計は、セルが直列に積み重ねられると、リード線が抵抗損失として加わるために、パイボラ設計ほど効率的でない。

しかし、本発明は、アルミニウム／炭素の複合電極を有する電気機械的な二重層キャパシタに関する。金属／炭素の複合電極、及び特にアルミニウム／炭素の複合電極は電極の内部抵抗を最小にする傾向にある。特に重要である関連技術における教示は、アルミニウム／炭素の複合電極を製造する方法、複合電極へ電流コレクターを製造及び密着する方法、及び高性能の二重層キャパシタと共に使用される適切な電解質を含む。

近年、炭素の複合電極の内部抵抗を減少するためのいろいろな製造技術が開示されている。例えば、Yoshida他の特許（米国特許第 5,150,283号）は、アルミニウム基板上に炭素粉及び他の電気的導電性の改良剤を堆積することによって、アルミニウム／炭素の複合電極を製造する方法を開示する。他の関連方法が米国特許第 4,597,028号（Yoshida他）に開示され、それは、炭素繊維電極へアルミニウムのような金属の混入は、金属繊維を予形成された炭素繊維へ編み込むことによって達成し得ることを教示する。米国特許第 4,562,511号（Nishino他）は、導電性金属酸化物、好ましくは転換金属酸化物の層が炭素繊維の孔に形成されるように、炭素繊維が水性溶液に漬けられるという他の方法を開示している。Nishino他は、蒸着による、錫の酸化物、或いはインジュームの酸化物のような金属酸化物の形成も開示する。

他の関連方法が、米国特許第 5,102,745号、第 5,304,330号及び第 5,080,963号（Tatarchuk他）に開示されている。これらの開示は、複合電極として用いることができる構造的に安定な導電性のマトリックスを作るために、金属繊維が、炭素のプレフォーム（予形成体）と織りまぜられ、焼結されることができることを示している。Tatarchuk他の特許は、炭素と炭素の接触の数（電流はそこを通して金属導体へ達するように流れる）を減らすことによって複合電極における電気抵抗を減少する方法も教示している。ステンレス鋼或いはニッケル繊維が金属として用いられるならば、この方法は良好に働く。しかし、この方法は、アルミニ

ウム繊維が用いられると、複合電極の焼結或いは加熱中にアルミニウム炭化物を形成するために、うまくいかない。

二重層キャパシタの製造方法にアルミニウムを使用することは、アルミニウムが費用、利用可能性及び性能において最適な金属であるが故に重要である。例えば、アルミニウム／炭素の複合電極で、非水性電解質を有する二重層キャパシタにおいては、3.0ボルトの動作電圧を達成することは全く可能である。しかし、アルミニウムの代わりにニッケル或いはステンレス鋼を用いると、動作電圧は2.0ボルト以下に減少される。

二重層キャパシタの関連設計は、Phillips他に発行された米国特許第 4,438,481号、Yoshida他に発行された米国特許第 4,597,028号、Fujiwara他に発行された米国特許第 4,709,303号、Morimotoに発行された米国特許第 4,725,927号及びTsuciya他に発行された米国特許第 5,136,472号において議論されている。

二重層キャパシタの製造における重要問題の他の点は、電流コレクター板を製造し、その電流コレクター板を電極に密着する方法に関する。これは、電極と電流コレクター板間の境界面が二重層キャパシタの他の内部抵抗源になるために、重要である。

Nishino他の特許（米国特許第 4,562,511号）は、分極可能な電極の一方の側にアルミニウムのような溶融金属のプラズマスプレーを行い、これにより電流コレクターとして働く適当な層を形成することを示唆している。更に、この特許は、アークスプレー、真空堆積、スパッタリング、非電解質のメッキ、及び導電性塗料の使用を含む電流コレクターを接合（ボンディング）及び／又は形成のための他の技術を開示している。

Tatarchuk他の特許（米国特許第 5,102,745号、第 5,304,330号及び第 5,080,963号）は、金属箔を電極素子へ焼結接合することによって、電極へ金属箔電流コレクターを接合することを示している。

米国特許第 5,142,451号（Kurabayashi他）は、電流コレクターの材料が電極素子の孔へ入るように、熱硬化によって電流コレクターを電極へボンディングする方法を開示する。

米国特許第 5,099,398号（Kurabayashi他）は、電流コレクターの幾らかの材

料が電極素子の孔に入るように、薄膜を化学的に接合することによって、電流コレクターを電極に接合する方法を開示する。更に、この特許は圧力及び加熱の下で電気的に導電性の接着及び接合の使用を含む電流コレクターを電極へ接合する幾つかの他の従来の方法を開示する。

電流コレクター板を製造し、接着する方法と関連する他の技術は、Kurabayashi他に発行された米国特許第 5,065,286号、第 5,072,335号、第 5,072,336号、第 5,072,337号及び第 5,121,301号に記載されている。

従って、炭素／アルミニウムの複合電極を有する改良された二重層キャパシタの必要性が引続きある。これらの改良された二重層キャパシタは非常に高いパワー出力と出力密度の定格で有用なエネルギーの大きな量を伝達する必要がある。これらの改善された二重層キャパシタは比較的低い内部抵抗を有し、比較的高い動作電圧を生じることができなければならない。

更に、二重層キャパシタの内部抵抗を低くし、動作電圧を最大にする努力において、アルミニウム／炭素の複合電極を有する二重層キャパシタを製造する技術及び方法における改善が必要とされる。キャパシタのエネルギー密度は、動作電圧の二乗に従って増大するので、著しく高いエネルギー密度とパワー出力の定格のために、高い動作電圧は、高い実行キャパシタに転化する。

#### 発明の概要

本発明は、活性炭素と電解質間の境界面に形成された電気二重層を有する高性能の二重層キャパシタである。この高性能の二重層キャパシタは活性炭素繊維のプレフォーム内に含浸され、高性能電解質溶液で満たされたアルミニウムの、一様に分布し、連続している通路を有する一対のアルミニウムの含浸した炭素の複合電極を有している。高性能二重層キャパシタは少なくとも  $600\text{ W/kg}$  のパワー定格で有用なエネルギーの少なくとも  $5\text{ Wh/kg}$  で放出できる。更に、本発明は高性能二重層キャパシタを製造する方法を示す。

更に、本発明は、炭素繊維のプレフォームに溶解したアルミニウムを含浸することによって高性能二重層キャパシタを製造する改善された方法を含む。また、本発明は、アルミニウム／炭素の複合電極の製造に及び電流コレクター板を電極



に接合するための技術おけるいろいろな改良点を含む。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明による単一セルの高性能二重層キャパシタの断面図である。

図2は、本発明によるバイポーラアルミニウム／炭素の複合電極の断面図である。

図3は、直列に積み重ねた高性能バイポーラ型二重層キャパシタの断面図である。

#### 発明の詳細な説明

ここに開示された高性能バイポーラ型二重層キャパシタは、好ましくは非常に高電力出力と電力密度の定格で、有用なエネルギーの大きな量を放出することができる大きなバイポーラ型二重層キャパシタである。特に、高性能二重層キャパシタは、少なくとも600W/kgの電力定格で有用なエネルギーの少なくとも5Wh/kgを放出することができる。更に、好適な高性能二重層キャパシタは、少なくとも90%の充電／放電効率の定格を示して、比較的低い内部抵抗を示し、且つ単一のセルキャパシタに対しておよそ3.0ボルトの比較的高い動作電圧を示す。直列に積み重ねられたバイポーラ型二重層キャパシタを構成すると、高性能キャパシタの積み重ね（スタック）は、例えば350ボルトで動作し、およそ1.8MJのエネルギーを蓄積する。

高性能二重層キャパシタは、好ましくは高性能電解質溶液とともに改善されたアルミニウム／炭素の複合電極を有する。高性能二重層キャパシタに用いられる、アルミニウム／炭素の複合電極を製造する有利な方法及び電流コレクターを密着する方法は、特に重要である。

図1を参照すると、セルホルダー11、一対のアルミニウム／炭素の複合電極12と14、電子セパレータ18、電解質20、一対の電流コレクター板22と24、及びこれらの電流コレクター板22と24から延びる電気リード28と29を有する単一セルの高性能二重層キャパシタ10が示されている。

一対のアルミニウム／炭素の複合電極12と14は、好ましくは溶融アルミニ

ウムで含浸されている、多孔性炭素布のプレフォーム或いは炭素紙のプレフォー

ムから形成されている。アルミニウム／炭素の複合電極 1 2 と 1 4 の多孔性は、電解質 2 0 の充分な量が二重層キャパシタ 1 0 へ導入され、炭素繊維の孔を貫通するようにするために、含浸プロセス中に正確に制御されなければならない。

一对の電流コレクター板 2 2 と 2 4 は、各アルミニウム／炭素の複合電極 1 2 と 1 4 の裏面に取り付けられている。電流コレクター板 2 2 と 2 4 はアルミニウム箔の薄い層であるのが好ましい。この単一セルのキャパシタ構成において、電流コレクター板 2 2 と 2 4 は好ましくは非孔質であり、それらは外部のキャパシタシールの一部として用いることもできる。

電子セパレータ 1 8 は、対向するアルミニウム／炭素の複合電極 1 2 と 1 4 間に配置される。この電子セパレータ 1 8 は、好ましくはアルミニウム／炭素の複合電極 1 2 と 1 4 間の電子絶縁体として働く非常に多孔性の材料から作られている。電子セパレータ 1 8 の目的は、対向する電極 1 2 と 1 4 が互いに接触しないことを保証することである。電極間の接触は、短絡回路を生じ、電極に蓄えられた電荷を急速に減少する。電子セパレータ 1 8 の多孔性の性質は、電解質中でのイオンの移動を可能にする。好適な電子セパレータ 1 8 は、約  $25.4\ \mu\text{m}$  の厚の多孔のポリプロピレンのディスクである。このポリプロピレンのセパレータはアルミニウム／炭素の複合電極 1 2 と 1 4 間にそれを挿入する前に、電解質 2 0 に最初に浸けられる。

セルホルダー 1 1 は、二重層キャパシタと共に一般的に用いられるよく知られたパッケージ手段である。二重層キャパシタのエネルギー密度を最小にするために、パッケージ手段の重量を最小にすることは有利である。パッケージされた二重層キャパシタは、代表的には、パッケージされない二重層キャパシタの 25 パーセントより軽い重さにするように望まれる。電気リード 2 8 と 2 9 は、セルホルダー 1 1 を通して電流コレクター板 2 2 と 2 4 から延びており、電気回路（図示せず）への接続のために用いられる。

図 2 と図 3 に示されるように、バイポーラのアルミニウム／炭素の複合電極 3 0 と高性能二重層キャパシタ 4 0 の対応する直列の積み重ねが示されている。バイポーラのアルミニウム／炭素の複合電極 3 0 は、非孔電流コレクター板 3 6

で分離された分極したアルミニウム／炭素の複合体を有する。第1のセルに対して帯電された電極32が電流コレクター板36の一方の面37に取り付けられている。第2のセルに対して反対に帯電された電極34が電流コレクター板36の反対側面38に取り付けられている。言い換えれば、もし、第1の電極32が第1のキャパシタセル“A”に対して負の電極であれば、第2の電極34は隣接セル“B”に対して正の電極である。

図3から明瞭にわかるように、高性能のバイポーラ二重層キャパシタ40の直列の積み重ねは好ましくは直列に接続された複数のセル(A, B, C及びD)を有する。各々のセルは、一对のアルミニウムが含浸した炭素の複合多孔電極42と44を有し、それらは、それらの間に配置されたイオンの導電性のセパレータ46に互いに面している。複数の非孔電流コレクター48が、各セル間に配置され、各電流コレクター48はそれらに接着された異なるセルの2つの隣接する分極された電極42と44を有している。更に、電解質50が各セル内の複合電極42と44、及びセパレータ46に含むように、電解質50の充分な量が各セル内に導入される。外部の電流コレクター板49がこの積み重ねの各端に配置されている。

各々のアルミニウム／炭素の複合電極42と44は、上述されたプロセスと同様な方法で形成されるのが好ましい。各電極は、溶融されたアルミニウムで含浸されている炭素布のプレフォーム或いは炭素紙のプレフォームから製造される。上述のように、アルミニウム／炭素の複合電極42と44の多孔性は、電解質50の充分な量がキャパシタセルに導かれ、炭素繊維の孔に貫通するように含浸プロセス中に厳密に制御されなければならない。

アルミニウム／炭素の複合電極42と44は、十分に多孔性であり、好ましくは、3.0ボルトセルに使用されたとき、各複合電極の等価直列抵抗は約 $1.5\Omega\text{cm}^2$ であり、各複合電極42と44の容量は約 $30\text{F}/\text{cm}^3$ 或いはそれより大きいように、活性炭素繊維内にアルミニウムを含浸する一様に分布した連続路を有している。

各バイポーラ電極の内部の電流コレクター板48は、好ましくは隣接セル間の電解質50を分離するために指示されたアルミニウム箔の非孔層であるのが好ま

しい。外部の電流コレクター板49も、必要に応じて外部キャパシタシールの一部として用いられるように、非孔性にする。

電子セパレータ46は、特別のキャパシタセル内に対向するアルミニウム／炭素の複合電極42と44間に配置される。電子セパレータ46は、単一のセル形状において用いられる電子セパレータと同様な多孔性ポリプロピレンのディスクであるのが好ましい。

本発明の二重層キャパシタの多くの付随する利点は、アルミニウム／炭素の複合電極を製造する好適な方法、電流コレクターを密着する好適な方法、及び高性能電解質の使用から生じる。本発明のこれらの各々の特徴は、以下に詳細に示される。

#### アルミニウム／炭素の複合電極

上述のように、アルミニウム／炭素の複合電極は、好ましくは溶融されたアルミニウムで含浸された、多孔性の炭素繊維布のプレフォーム或いは炭素繊維紙のプレフォームから作られる。このプレフォームは含浸された溶融アルミニウム及び電解質溶液を受けるために、炭素繊維のフェルトのような適切な、活性炭素繊維材料、或いは充分多孔性を有する他の活性炭素繊維基板から製造され得る。含浸されたアルミニウムは、それが電極内で低抵抗電流路を与えるように、プレフォームにくまなく一様に分布され、連続している。アルミニウム／炭素の複合電極は、電解質溶液、好ましくは非水性の電解質溶液が活性炭素繊維の孔に浸透するように充分多孔性を維持している。

二重層キャパシタのアルミニウム／炭素の複合電極の製造方法は、炭素繊維電極のプレフォームの製造から開始する。炭素繊維電極のプレフォームは、代表的には、広い表面積の炭素繊維を用いて、製造された紙或いは布のプレフォームである。これらの炭素繊維の表面積は約500～3000m<sup>2</sup>/gの範囲にすることができる。炭素繊維紙のプレフォームは、約2～7mmの長さにカットされた約8～10μmの直径の炭素繊維を用いて、標準の紙製造装置で形成される。結合剤として作用させ、生成プレフォームの多孔性を制御するために、匹敵する大きさセルローズ繊維をプレフォームに加えることもできる。

炭素繊維布のプレフォームは、好ましくは約 $500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積と約 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ の直径を有する織られた炭素繊維を用いた商業的に利用できる布である。この炭素繊維布のプレフォームは、炭素繊維紙のプレフォームよりかなり高いが、炭素繊維布のプレフォームは炭素繊維紙のプレフォームより構造的な安定性を有している。しかし、炭素繊維の表面積および他の大きさは、それが用いられるところの要求に適合するように容易に合わせられる。

炭素繊維のプレフォームへの熔融アルミニウムの含浸は、好ましくはプラズマスプレイ技術を用いて、或いはそれに代るものとして液体の浸透或いは浸液技術を用いて、行なわれる。プラズマスプレイ技術において、熔融アルミニウムが炭素繊維のプレフォームの両側にスプレイされるのが好ましい。プラズマスプレイの熔融金属は、以前二重層キャパシタ構造に用いられていたが、電流コレクターを形成するための手段としてのみに代表的に用いられていた。

プラズマスプレイ技術は、炭素繊維布のプレフォームに浸透し、また、多孔性の、一様に分布したアルミニウムマトリックスを形成のに最適である。この最適化はスプレイユニットへの電流、熔融アルミニウムの温度と圧力、炭素繊維のプレフォームからのプラズマスプレイの距離、及びプラズマスプレイユニットのスリープを調整することによって達成される。

液体浸透技術において、熔融アルミニウムは炭素繊維のプレフォームをアルミニウムの熔融槽（バス）に浸けるか沈めることによって、構造体に浸透される。しかし、熔融アルミニウムは、炭素繊維の表面を濡らさないで、炭素繊維の孔に入っていない。炭素のこの劣る濡れ特性のために、熔融アルミニウムを炭素繊維の小さな間隙に適切に含浸させるための特別な技術が必要とされる。

これらの電極への含浸を促進する技術は、航空宇宙産業におけるアルミニウムグラファイトの複合物を作るために用いられる浸透技術の変形を含む。これらの浸透技術はアルミニウム／炭素の複合電極の製造方法のために、特に用いられ、且つ変更された。例えば、複合電極は、イオン電流を運ぶために電解質溶液に対して充分多孔性のままであるように、浸透プロセスを正確に制御することが必要である。

含浸を促進するこの技術は、超音波振動を用いて、熔融アルミニウムによって

炭素繊維の濡れ性を改善する。炭素繊維のプレフォームが熔融アルミニウムで含侵されるように熔融槽に浸けられ、超音波振動が含侵の位置に向けられる。これらの振動が始まると、液体中の圧力は局部的に空洞を生じさせる。或る特別な周波数において、熔融アルミニウムは炭素繊維の間隙に送り込まれる。超音波振動の周波数を変えることによって、含侵のレベルを制御することができ、それにより多孔性の生じた製品を保証する。

アルミニウム／炭素の複合電極の製造中に、炭素のプレフォームへの熔融アルミニウムの含侵を増進するための他の技術は、含侵される熔融アルミニウム上に外部圧力を周期的に加えるための手段を有する。圧力の上昇と下降が炭素繊維間の空間に熔融アルミニウムが入るのを助けて、送り込む働きをする。アルミニウムが炭素繊維間の空間を満たすのを助けるために、熔融アルミニウムの温度はしばしば上昇される。

アルミニウム／炭素の複合電極の製造中に、炭素のプレフォームへの熔融アルミニウムの含侵を更に助ける手段として濡れ剤を用いることもできる。炭素繊維の濡れ性は、熔融ナトリウムの錫－チタン、或いは銅－錫－チタン合金のような濡れ剤から成る熔融金属の浸透物へ炭素繊維を最初に浸けることによって増進される。炭素のプレフォームが金属の浸透物から取り出されると、熔融アルミニウムの槽に浸けられる。熔融アルミニウムは、アルミニウムが炭素繊維の間隙を満たすことを可能にする濡れ剤を炭素繊維からこし出す。熔融アルミニウムの含侵を助けるために、タンタル、チタン－炭素、チタン－窒素、チタン－窒素－炭素、或いは珪素－炭素のような他の適当な濡れ剤を炭素繊維のプレフォームに導入することもできる。

二重層キャパシタ用のアルミニウム／炭素の複合電極の製造方法において使用するために、炭素繊維の濡れ性を改善するための代替技術も考えられる。濡れ性を改善するこの代替技術は、例えば銀、コバルト、銅、或いはニッケルのような金属の薄い層で炭素繊維を覆うことを含む。しかし、二重層キャパシタ用の複合電極の製造に用いられるあらゆる異物或いは汚染物がキャパシタの使用前に実質的に除かれるか、或いはこのような異物の存在が二重層キャパシタの物理的特性、即ち性能を厳しく制限すべきでないことに留意することが重要である。

熔融アルミニウムの含侵プロセスを改善する手段として濡れ剤を用いて、或いは用いずに、上述のように超音波振動、或いは周期的に変わる外部圧力を用いることもできる。更に、熔融アルミニウムの含侵プロセスを改善する手段として濡れ剤を用いて、或いは用いずに、上述のようにプラズマスブレイ法のバリエーションを用いてもよい。

含侵プロセスの制御は、電極の多孔性の制御のために行う。アルミニウム／炭素の複合電極の多孔性は、含侵プロセス中に厳密に制御され、電解質溶液が妨害を受けずに炭素繊維の孔へ入り、従って、電解質と炭素繊維間の充分大きな境界面積を形成する。

上述のように、電極へアルミニウムを導入することは、電極／電解質の境界面積におけるイオン電流のための電解質の通路を変える。しかし、内部抵抗の殆どは炭素繊維の小さな孔にあるので、この変えられた電解質の通路は、二重層キャパシタの内部抵抗を著しく増加することはない。

アルミニウム／炭素の複合電極の多孔性は、アルミニウムと活性炭素の重量比として最も良く表現される。しかし、アルミニウムが複合電極内に低抵抗電流路を与えるように、プレフォームの全体にわたって一様に分布され、連続していることが重要である。アルミニウムと炭素の好適な重量比は、約1.3～約0.5の範囲にあり、より好ましくは1.0より小さい。

前述のように、含侵プロセスの制御およびそれにより生じる電極の多孔性の制御は、液体の浸透中に濡れ剤、熔融アルミニウムの外部の周期的な圧力、及び／又は超音波振動の使用を含む幾つかの方法において達成される。液体の浸透中に超音波振動の周波数及び大きさ、及び圧力の変更を調節することによって、熔融アルミニウムの含侵を変えることができる。

更に、プラズマスブレイ法における外部パラメータの制御は、電極に生じる多孔性に影響を与えるであろう。例えば、プラズマスブレイユニットに向けられた電流、プラズマスブレイユニットのスweep速度、プラズマスブレイユニットと炭素繊維のプレフォーム間の離間距離、及び熔融アルミニウムの温度と圧力のような外部パラメータを調節して、最適の多孔性を達成することができる。

代わりに、或いは組み合わせて、炭素繊維紙のプレフォームにおいて用いられ

るセルロースの量を変えることによって、アルミニウム／炭素の複合電極の多孔性を制御することができる。特に、多孔性の制御は、セルロース繊維を炭化し、或いは焼結することによって行われ、それにより熔融アルミニウムが炭素繊維のプレフォームに含浸された後に、それらの除去が行われる。

#### 例 1

以下の記載は、アルミニウム／炭素の複合電極及び高性能二重層キャパシタの調製品及び製造品を表す。この例は、前記詳細な記載と共に、本発明を実施するために考えられるベストモードを示す。この記載は、限定する意味に取るべきでなく、本発明の一般原理の幾つかを記載する目的のためにだけなされる。本発明の範囲は、請求の範囲を参照して決められるべきである。

長さが約 5 mm、直径が約 8  $\mu$  m の活性炭素繊維を用いて、炭素繊維のプレフォームが作られた。活性炭素繊維は、約 2500  $\text{m}^2/\text{g}$  の表面積を有する。長さが約 5 mm、直径が約 8  $\mu$  m のセルローズ繊維も炭素繊維のプレフォーム内に含まれた。セルローズ繊維は接合剤として、また電極の多孔性を制御するために加えられた。加えられたセルローズの百分率は、プレフォームの重量の約 9.0～50 % の間で、より好ましくは重量の約 15 % である。

代わりに、炭素繊維のプレフォームを商業製品から得ることもできる。これらの炭素繊維のプレフォームは代表的には活性炭素繊維であり、個々の炭素繊維はトウ (tow) と呼ばれるバンドレス (bundles) に包まれている。好適な織物は、直径が 8  $\mu$  m で、約 2500  $\text{m}^2/\text{g}$  の表面積を有する炭素繊維から成るトウを用いた。このトウは約 423  $\mu$  m の厚さの織物を作るために織られた。

炭素繊維のプレフォームは、プラズマスプレー技術を用いて熔融アルミニウムで含浸された。このスプレープロセスは、スプレーユニットへの電流、スプレーの圧力、プレフォームからスプレーまでの離間距離、及びスプレーのスイープ速度を調整することによって炭素繊維がプレフォームへ一様に浸透するように最適化された。この例における最適化の条件はスプレーユニットへ 6.5 amps の電流、約 50.8 cm の離間距離で、3.52  $\text{kg}/\text{cm}^2$  のスプレー圧力であるように決定された。プラズマスプレーユニットのスイープ速度は、約 161.5  $\text{cm}/\text{sec}$  で、垂直ステッ



ブ距離は、約2.54cmであった。各アルミニウム／炭素の複合電極は約0.2gramsの炭素繊維に約0.24gramsのアルミニウムを含んだ。

スプレイプロセスが完了した後、複合電極のディスクは含浸した炭素のプレフォームからくり抜かれた。各複合電極は約5.1cm（2インチ）の直径で、約432 $\mu$ mの厚さを有した。これは、約20.3cm<sup>2</sup>の表面積に換算される。

セルロース繊維は、減少した気圧で、約200～300℃で電極を焼結することによって複合電極から除かれた。

50.8 $\mu$ mの厚さのアルミニウム箔のシートが約360～600℃間の温度及び0.84kg/cm<sup>2</sup>の外部圧力で、不活性ガスの存在或いは僅かに減圧して、各アルミニウム／炭素の複合電極に接合された。電流コレクターを有する形成されたアルミニウム／炭素の複合電極は、約20.3cm<sup>2</sup>の表面積及び0.048cmを有するディスク状の装置である。

単一のセルキャパシタのアッセンブリーは、更に電子のセパレータとして働かせるために、アルミニウム／炭素の複合電極間に配置された厚さが約25.4 $\mu$ mの多孔性ポリプロピレンのセパレータを有する。1.4Mのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレータのアセトニトリル電解質溶液が、真空浸透技術を用いて、炭素／アルミニウム複合電極とセパレータに含浸された。キャパシタは外部がシールされた。

表1は、活性炭／アルミニウムの複合電極とそれらの性能特性の例を示す。ID No. 071994Aが上述の布のプレフォームと異なる炭素布を利用し、他のサンプルより大きな厚みを同様に有していることを留意することは重要である。抵抗及びキャパシタンスの測定は比較のみの目的のために行われた。

表1 アルミニウム／炭素の複合電極の性能特性

ID	プレフォーム材料	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	寸法 (cm <sup>1</sup> )	容量 (F)	エネルギー密度 (Wh/kg)	直列抵抗 ( $\Omega$ * cm <sup>2</sup> )
092094A	炭素布/アルミニウム	2500	20	15.0	7.8	0.85

071994A	炭素布/アルミニウム	1150	20	24.8	7.85	0.85
081694A	炭素布/アルミニウム	2500	11.4	7	6.9	0.69
040694A	炭素紙/アルミニウム	2500	20	7.5	3.6	2.4
051094A	炭素布/アルミニウム	2500	20	11.23	8.02	52

#### 電流コレクターの複合電極への接着

アルミニウムが炭素繊維のプレフォームへ含浸された後、アルミニウム箔が電極の裏側へ固定される。このプロセスにおいて、アルミニウムの含浸した炭素のプレフォームがアルミニウム箔に拡散接合し、それにより複合電極と電流コレクター間の低抵抗接合を形成する。アルミニウム箔は電流コレクター或いはキャパシタの導電性電極として機能する。特に、拡散接合はアルミニウム箔上の酸化物層を先ず変更或いは除去し、その後不活性雰囲気中の圧力下で電極及び箔構造を加熱することによって達成される。この接合プロセスは高温、及び不活性雰囲気中の適度の圧力の組み合わせを含み、複合電極と電流コレクターの表面を一緒にする。これらのステップは、アルミニウムの原子が電流コレクターを複合電極へ接着するために境界面の空間を満たすように、行われる。バイポーラキャパシタのスタックにおいて、接合された箔はセル間の電解質溶液を分離するために、非孔性でなくてはならない。箔はピンホール或いは他の欠陥がないことを保証するために、充分厚くなければならない。バイポーラ電極に対して、箔は約12.7  $\mu\text{m}$  と 76.2  $\mu\text{m}$  の間の厚さであるのが好ましい。

アルミニウムは拡散接合にとって満足できる材料ではない。アルミニウム表面上に典型的に存在する強い酸化物層のために困難性が生じる。この酸化物層は接合されるべき表面間でアルミニウムの転送を阻止するようにする。アルミニウムを含む多くの拡散接合技術は、高い外圧とアルミニウムの丁度融点以下である接合温度を必要とする。接合されるべき部分或いは構造は、延ばされた一定時間の

間不活性雰囲気中でこの状態を保持されなければならない。この接合条件は、活性炭素／アルミニウム複合電極に対しては受入れられない。何故ならば高い外圧は電極の活性炭素繊維を粉々にするからである。更に、延ばされた一定時間の間での高温はアルミニウムカーバイドを形成する。このアルミニウムカーバイドの形成は電極の性能を著しく減少する。

本願の方法は、低い外圧、低温、且つ比較的短い時間で、アルミニウム／炭素の複合電極をアルミニウム箔に接合する。更に、本願の方法は接合プロセス中に形成されるアルミニウムカーバイドの量を著しく減少し、電極内の活性炭素繊維に物理的に損傷を与えることなく接合が形成するようにする。本願の好適な接合プロセスは、約300～600℃の範囲の温度、より好ましくは約360±50℃でアルミニウム箔をアルミニウム／炭素の複合電極への接合に対して可能である。接合は約0.84kg/cm<sup>2</sup>の外圧で行われる。

有利な条件下で行われたこの改善された接合技術は、不活性雰囲気中で箔を電極に接合する前に、アルミニウム箔上の酸化物の層を物理的に除くか、減少することによって行われる。酸化物の層はアルゴンイオンのスパッタリング技術を用いて除去される。代わりに、酸化物の層は硫酸中の重クロム酸ナトリウム、例えば、[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中のNa<sub>2</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)]の溶液中でアルミニウム箔をエッチングすることによって減少される。何れかの技術で、アルミニウム酸化物の層は著しく減少される。

アルミニウム箔がアルミニウム／炭素の複合電極に接合される前に、アルミニウム／炭素の複合電極に存在する全てのセルロース繊維は、不活性雰囲気においてそれらを加熱するか、代わりに化学的にそれらを減少することによって、それらを炭化するか、或いは焼結することにより除かれる。プレフォームに用いられるセルロースの量を変えることによって、アルミニウム／炭素の複合電極に生成する多孔性が制御される。

パイプーラのアルミニウム／炭素の複合電極に対して、各対のアルミニウムの含浸された炭素繊維のプレフォームが含浸プロセスから除かれるにしたがって、それらは一緒に整列され、アルミニウム箔の単一層に接合される。好適なプロセスは、低圧、比較的低温及び不活性雰囲気の下で、整列された対のアルミニウム

／炭素の複合電極をアルミニウム箔の電流コレクターへの同時拡散接合を含む。  
前述のように、このプロセスは、アルミニウムカーバイドと他の汚染物の形成を避け、炭素繊維への物理的な損傷を防ぐ。接合の質は、先ずアルミニウムの両面をエッチングするか、存在するかも知れないあらゆるアルミニウム酸化物の層を除くことによって増進される。

## 例 2

以下の記載は、拡散接合プロセス及びその準備を示す。この例は、前の詳細な記載と共に、本発明を実行するために意図されたベストモードを示す。しかし、この記載は、限定された意味にとるべきでなく、単に本発明の一般原理の幾つかを記載する目的のためになされたものである。本発明の範囲は、請求の範囲を参照して決められるべきである。

$\text{Na}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$  の約 60 g と濃硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) の約 173 ml、アルミニウム粉末の約 1.9 g 及び 1 l の溶液をつくるための充分な水を配合することによって、アルミニウムをエッチングするためのエCHANT槽が用意された。このエCHANT槽は約 60℃ に加熱された。更に、エッチングされたアルミニウム箔を洗うための水槽が用意され、約 60℃ に加熱された。

アルミニウム箔は、約 15 分間エCHANT槽に浸けられた。この箔はエCHANT槽から取り出され、洗うために水槽に浸けられた。その後この箔は約 30 分間オーブンにおいて乾燥された。

その後、電極とエッチングされた箔は拡散接合のために組み立てられた。炭素布のプレフォームがリリースシートとして用いられ、ハストロイ (Hastoloy) の X プレートが約 0.21～約 28.1 kg/cm<sup>2</sup> 間の、好ましくは、約 0.84 kg/cm<sup>2</sup> の適度の圧力を電極／箔組み立て体に与えるために用いられた。電極／箔組み立て体は実際の拡散接合用のステンレス網リアクターに配置された。

この拡散接合プロセスは、不活性雰囲気（窒素）の適度の圧力下においてステンレス網リアクター内で電極と箔の組み立て体を加熱するステップを含む。アルミニウムが炭素繊維のプレフォームに含浸され、従って複合電極を形成した後、約 100℃ で水素（500 ml/min）とアルゴン（1000 ml/min）で、電極は浄化された。次

に、水素（500 ml/min）とアルゴン（1000 ml/min）で、電極がまだ浄化されている間に、セルローズ繊維が300℃で約30分間炭化された。その後、水素は遮断され、アルゴンの速度が約1500 ml/minに増加された。

接合温度は、必要に応じて、300℃から最終的な接合、或いは焼結温度まで一約300～600℃の間である（表2参照）。リアクタの温度を傾斜することによって達成される。この接合温度は、表1に示されたように、約1時間から約5時間の前述の接合時間の間維持された。その後、リアクタは遮断され、電極約90分間冷却された。その後（90分後）リアクタは更に水で冷却され、電極が取り出された。

表2は、上述の接合プロセスに従って拡散接合された幾つかの電極／箔組み立て体の、容量、直列抵抗、及び他の性能特性を示す。抵抗と容量の測定は、比較の目的のためのみになされた。

表2 電極／箔の接合特性

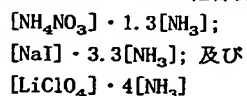
ID	接合温度 (°C)	接合圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	接合時間 (時)	電極面積 (cm <sup>2</sup> )	容量 (F)	エネルギー密度 (Wh/kg)	直列抵抗 (Ω * cm <sup>2</sup> )
092094A	360	0.84	4.5	20.2	15	7.8	0.85
090194A	500	0.84	2	20.2	14.8	8.2	0.95
092094A	600	0.84	1	19.0	14.5	7.0	0.82

#### 高性能電解質

二重層キャパシタの性能は用いられた電解質の選定に非常に依存する。従来の水性電解質は、非水性電解質溶液より低い抵抗を典型的に示す。一方、非水性電解質溶液は、しばしば高いイオン導電性を有し、従って二重層キャパシタの動作電圧を増大する。特に、これらの非水性電解質溶液は、単一セルの二重層キャパ

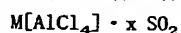
シタの動作電圧が約3ボルトへ増加されることを可能にする。

本発明は幾らか進歩した電解質溶液の使用を考慮している。これらの進歩した電解質溶液は、しばしば3つの型、或いはクラスの溶液に分けられる。第1に、電解質用の溶媒としてガス状アンモニアを使用するアンモニア化合物の溶液がある。好適なアンモニア化合物の溶液はある塩がガス状アンモニアと結合され、室温で高い導電性の液体を形成するときに生じる。それらの高い導電率、電圧の安定性及び温度範囲のために、これらの溶液は、高性能の二重層キャパシタにおける良い電解質になり得る。高性能の二重層キャパシタにおける電解質として用いるのに適した幾つかのアンモニア化合物の例は、



を含む。

電解質の第2のクラスは、二酸化硫黄に基づく溶液から成る。室温でガスであるに二酸化硫黄は、電解質用の溶媒として用いられる。二酸化硫黄は、室温で液体の電解質を形成するように、ある塩を溶かしている。これらの二酸化硫黄に基づく溶液は、相当するアンモニア化溶液より高い導電率を有するが、それらはより腐食する傾向にある。二酸化硫黄がリチウム、カドミウム、ナトリウム或いはストロンチウムのテトラクロロアルミン酸塩を溶かすために用いられる。これらの電解質溶液は以下のように一般に特徴づけられる。



ただし、 $x$ は2.5と6.0の間であり、 $M$ はLi、Ca、Na、或いはSrから選択される。

高性能二重層キャパシタの使用に適している改善された電解質の第3のクラスは、熔融塩の電解質である。この熔融塩の電解質は上昇した温度で液化されたイオン塩から形成される。上昇温度は代表的には450℃及びそれ以上の範囲にある。これらの高温熔融塩の電解質は、電解質溶液の最も高いイオン導電率と破壊電圧を有する。これらの溶液の主な欠点は、それらが高い動作電圧を必要とし、多くの場合高い腐食液であることである。

高性能二重層キャパシタの使用に適している高温溶融塩電解質の例は、塩化カリウム及び／又は塩化リチウムの混合物である。この電解質を用いる高性能二重層キャパシタは4ボルト以上の動作電圧と約450℃で約1.6S/cmのイオン導電率を有する。

更に、0.15~0.45S/cmの範囲の導電率で、約100℃~約400℃間の動作温度を有する溶融塩電解質であるアルカリ金属のテトラクロロアルミン酸塩及びテトラブromoアルミン酸塩がある。ここで開示された高性能二重層キャパシタにおける電解質として有用であると見なされる、室温で液体である幾つかのクロロアルミン酸塩の溶融塩がある。

表3は、3ボルトの高性能二重層キャパシタと共に使用するために評価された電解質溶液を示す。アルミニウムが含浸された炭素繊維のプレフォーム及びセパレータは、真空浸透プロセスによる電解質溶液で飽和されるのが好ましい。

表3 非水性電解質

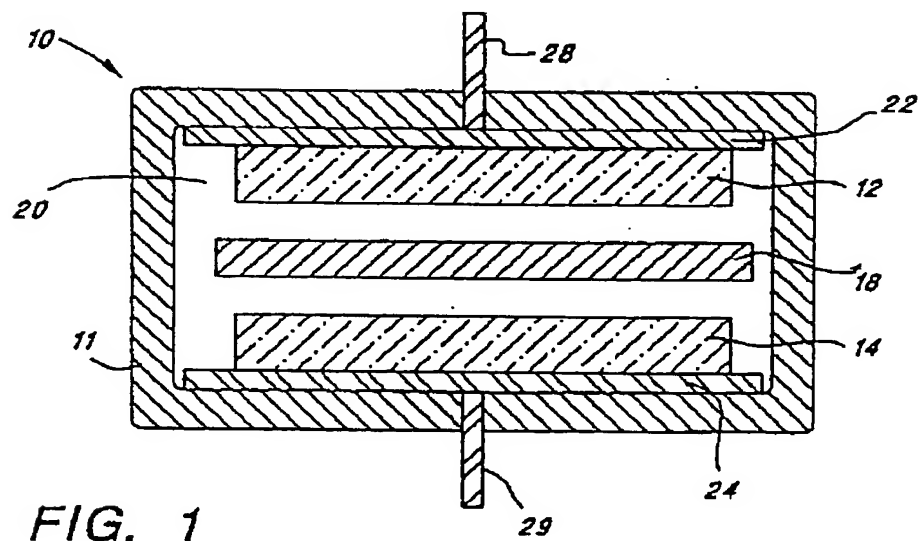
I D	非水性溶媒	電解質塩	F/g C	電流(mA)	容量(F)
081094B	アセトニトリル	テトラエチルアンモニウム- テトラフルオロボレート 1.40M	166.0	1000	14.72
062994A	アセトニトリル	テトラメチルアンモニウム- テトラフルオロボレート 0.095M	103.1	100	10.26
032594A	炭酸 プロピレン	テトラエチルアンモニウム- テトラフルオロボレート 0.982M	103.3	100	12.46
032594A	1,3- ジオキソラン	テトラエチルアンモニウム- テトラフルオロボレート 0.122M	13.7	10	1.67
k32594A	NH <sub>3</sub>	NaI	130.3	1000	15.79

032994a	NH <sub>3</sub>	LiClO <sub>4</sub>	131.8	1000	16.45
---------	-----------------	--------------------	-------	------	-------

前述から、本発明は、アルミニウム／炭素の複合電極及び高性能電解質を有する二重層キャパシタ、及びそれらの製造方法を提供することが判るであろう。更に、いろいろな変更が、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、或いは単にそれらの実例として述べられた有利な材料、形状を犠牲にすることなく、それらの部品の形状、構造及び配列においてなされることは明らかであろう。

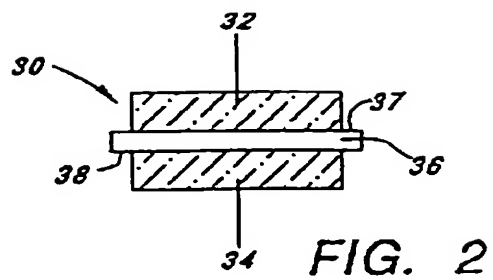
その目的のために、本発明の範囲が前述の特定の実施例および方法に限定されことを意図していない。寧ろ、本発明の範囲は請求の範囲及びその均等物によって決められることが意図される。

【図1】

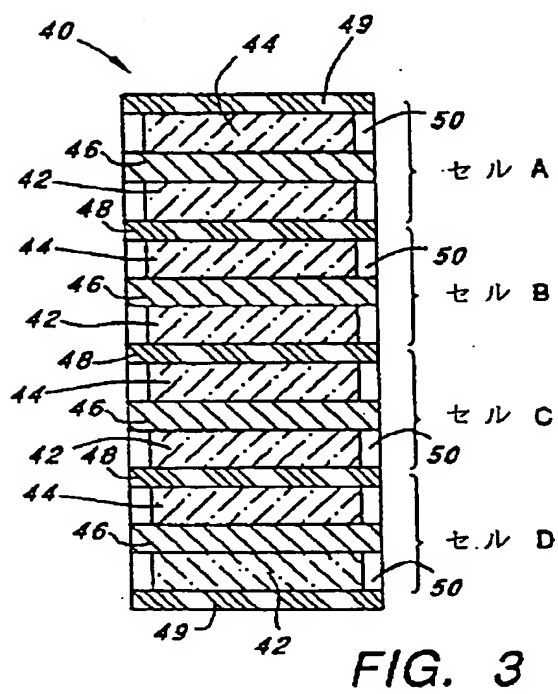




【図2】



【図3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT\*

Int. Appl. No.  
PCT/US 95/12772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 H01G9/155 H01G9/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 503 (E-844), 13 November 1989 & JP,A,01 201908 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 14 August 1989, see abstract ---	1,2,5-7, 11-15, 21,23,34
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 168 (E-747), 21 April 1989 & JP,A,64 001220 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 5 January 1989, see abstract ---	21,25
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 168 (E-747), 21 April 1989 & JP,A,64 001222 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 5 January 1989, see abstract ---	7,12
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to undermend the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search:

5 March 1996

Date of mailing of the international search report

07.03.96

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2200 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tr. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goossens, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 95/12772

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 542 (E-1290), 12 November 1992 & JP,A,04 206916 (MITSUI PETROCHEM IND LTD ) , 28 July 1992, see abstract ---	15,16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 170 (E-1062), 30 April 1991 & JP,A,03 038815 (MURATA MFG CO LTD), 19 February 1991, see abstract ---	13,14, 22,27,39
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 91 (E-1508), 15 February 1994 & JP,A,05 299295 (NEC CORP), 12 November 1993, see abstract -----	34

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1993)

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG), AL, AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, UZ, VN

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)